

IV. 金属錯体を用いたエネルギー変換

1. 色素増感太陽電池（湿式太陽電池）の作成マニュアル

1-1. 目的

光合成系と似た仕組みを持つ色素増感太陽電池を作成し，光エネルギーを電気に変換する仕組みや，電化分離，酸化還元および光合成系について学習する。

1-2. 概要

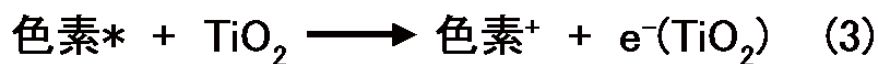
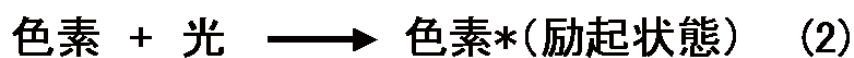
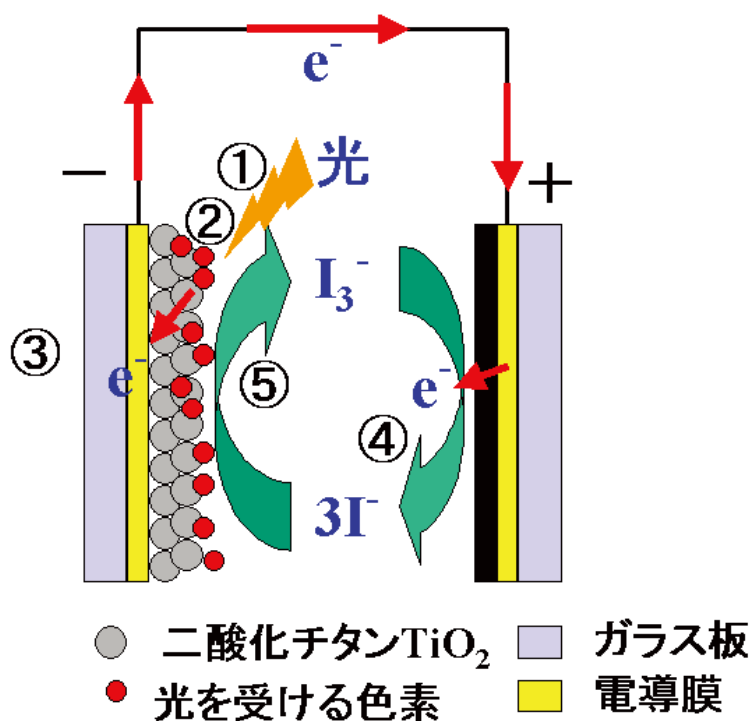
色素増感太陽電池は，“湿式太陽電池”，“グレッツェル電池”とも呼ばれている。1991年にグレッツェルらが考案した。シリコン半導体を使わずに三ヨウ化物イオン-ヨウ化物イオンを電解質として含む電気化学的なセル構造を持っている。また，材料が安価であり，作製が容易であるため，低コストの太陽電池として期待されている。湿式太陽電池の構造は簡単で，電極として透明な導電性ガラス板（ITO）を2枚用意し，1枚に二酸化チタン粉末を焼き付け，そこへさらに色素を吸着させた電極と，もう1枚の導電性ガラス板を，電解質溶液を挟んで組み合わせる。

光による電荷分離や酸化還元反応を伴うことから“光合成”に例えられたりもする。

1-3. 原理

- (1) 透明ガラス電極に光をあてる。
- (2) 色素が光を吸収し，電子を放出する。色素上にはホール(+)が残る。
- (3) 電子は二酸化チタンに移動する。
- (4) 電子は+極に移動して三ヨウ化物イオン I_3^- をヨウ化物イオン I^- へと還元する。
- (5) 還元されたヨウ化物イオン I^- は色素上で I_3^- に酸化される。以上を繰り返して電流が流れる。

次頁の図を参照してください。



1-4. 実験操作

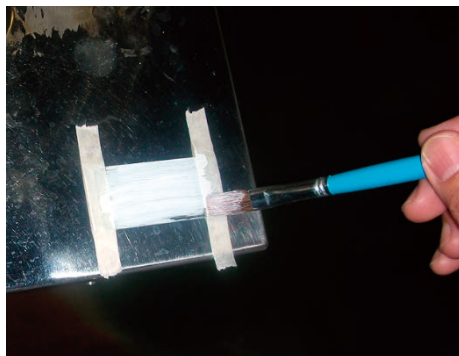
- (1) 乳鉢に二酸化チタン粉末、水、酢酸（パスツールピペット）、ポリエチレングリコール、トリトン×100 を入れ、二酸化チタン粉末が分散し、どろどろの懸濁状態になるまで、10 分間混合する。



- (2) 配られた 2 枚の ITO 電極板について、電気を通す面をテスターで調べる。テスターは抵抗の測定にして、電流が流れるかを調べる。電気を通す面を決して触らないようにして取り扱うこと。



- (3) ITO 電極板の電気を通す面に、①で作成した二酸化チタン懸濁溶液を絵筆で薄く塗りつける。この際、マスキングテープを用いて両端を 5 mm 程塗り残しておく。



- (4) 二酸化チタンが塗布された ITO 電極をドライヤーで乾かす。この際、ドライヤーは ITO 電極に接近させず 20 cm 以上遠方から風を送って乾燥させること。

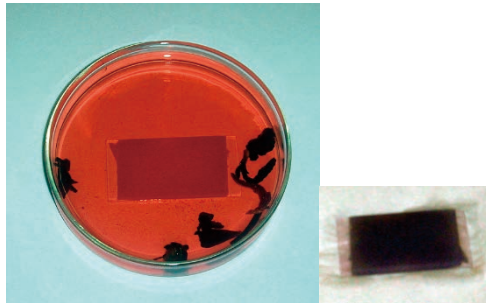


- (5) 乾いた ITO 電極板を炉床板に乗せ、火バサミを用いて炉床板ごと電気炉に入れ、500℃で 10 分間焼き付けを行う。電気炉は大変熱くなっているので火傷に気をつけること。

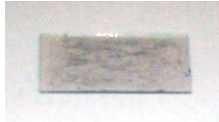


- (6) ITO 電極板を電気炉から取り出し、炉床板の上でそのまま冷めるまで 10 分程待つ。ITO 電極板や炉床板は冷めにくく大変熱くなっている所以火傷しないように注意し、ゆっくり冷めるのを待つこと。

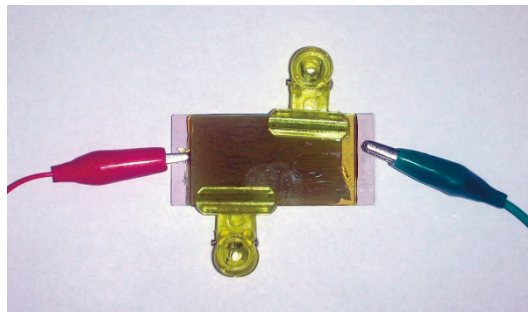
- (7) シャーレに乾燥ハイビスカスと脱イオン水（白いポリタンク）を入れ、赤色の色素水溶液を作る。この色素水溶液に二酸化チタンを焼き付けた ITO 電極板を入れ 15 分間浸しておく。



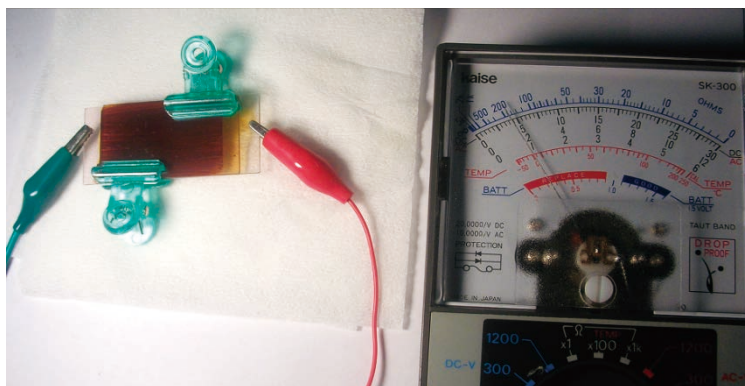
- (8) 二酸化チタンの表面に色がついたら、水で洗って乾くまで待つ。
(9) 色素を吸着させた二酸化チタン上に、ヨウ化物イオンおよび三ヨウ化物イオンを含む PEG 電解質溶液をパスツールピペットで 1~2 滴たらす。(10) 別の ITO 電極板の電気が流れるガラス面に、6B 鉛筆の芯を軽くこすりつける。



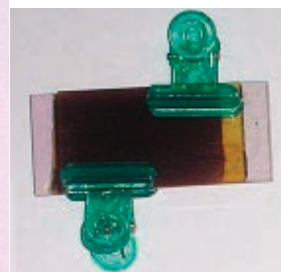
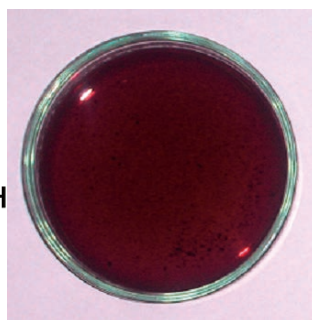
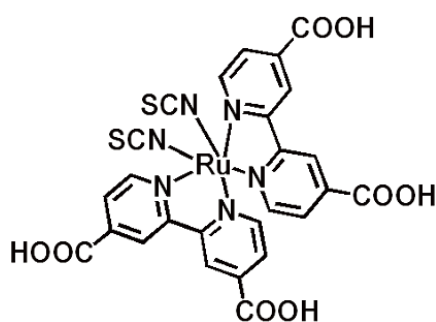
- (11) (9)と(10)で作成した 2 種類の電極板を、リード線の取り付け部位を残すよう長辺方向に 5 mm 程度をずらして、2 個のクリップで挟み、それぞれの電極板にみのむしコードをつける。



- (12) テスターを用いて、日光やプロジェクターの光などを照射した際の電圧値と電流値を測定する。+極と-極がどちらの電極になるか注意すること。光線と受光面の傾きや光源からの距離によって発電量の変化を観察する。



- (13) ハイビスカス以外の色素を用いて、もう一組の太陽電池を作り、比較する。
 ハイビスカスの色素はアントシアニン系の色素であるが、光を吸収する様々な色素が使える。物質創製実験では、以下に示したルテニウム錯体（かなり性能が良い）を事前に合成して用意しておく。しかし、自分たちが興味を持った色素を次週までに各組で調達して用いても良い。上記と同じ手順で太陽電池を作成し、ハイビスカスの場合と比較する。また、1週間後の電池の性能も確認してみる。



1490 CHF/1g（約 13 万円）

- (14) 各組で一番性能が良かった電池を選び、それらを直列につなぎ（+とーに注意する）実際に電気製品を駆動出来るか（例えば、ブザー等が鳴るか）を調べる。

1-5. 考察

- (1) 色素増感太陽電池の問題点や改良が必要な点について調べなさい。
- (2) 色素増感太陽電池の仕組みのどこが光合成の仕組みと似ているか考察しなさい。
- (3) 電荷分離とは何か？
- (4) 上記で示したルテニウム錯体中で、SCN はどのような働きをしているのだろうか？

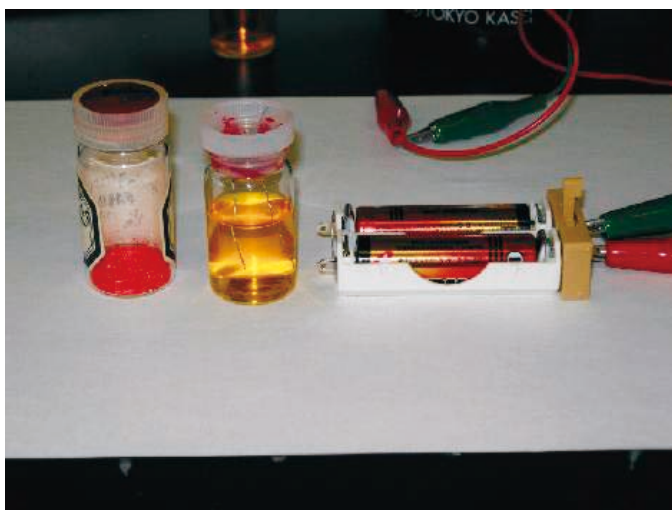
2. Electrogenenerated ChemiLuminescence の実験マニュアル

2-1. 目的

前実験で光エネルギーを電気に変換する方法やその時に使用する金属錯体について学習した。今回は、その逆、すなわち電気エネルギーを光エネルギーに変換する発光現象について学習する。

2-2. 実験操作

- (1) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (bpy: 2,2'-bipyridyl) : トリス (ビピリジン) ルテニウム(II)錯体はあらかじめ合成しておいたものを用いる。
- (2) 電解質 KCl (MW: 74.56) :
- (3) 水-アセトニトリル 50% (V/V) 溶液
- (4) トリエチルアミン $((\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N})$
- (5) リン酸緩衝溶液 (pH 7)
- (6) 白金線電極 (陽極と陰極をフタに固定)
- (7) 10 ml サンプルびんセル
- (8) 単三乾電池とホルダー
- (9) みのむしクリップコード



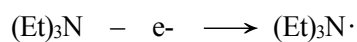
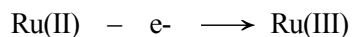
(1)～(5)までを含む溶液を調整する。図のような反応セルを組み立て、溶液を入れ電流を流す。一方の白金線電極がオレンジ色に発光するのが観察される。

2-3. 考察

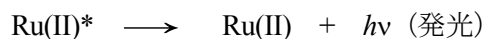
- (1) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 錯体を合成するときには、塩化ルテニウム(III)と過剰のビピリジン
をエタノール中で 72 時間もかけて還流する。何故こんなに長時間加熱して反応
させる必要があるのだろうか？置換活性と不活性の観点から考察しなさい。
- (2) 何故光るのだろうか？ 反応機構を考察しなさい。

2-4. 付録

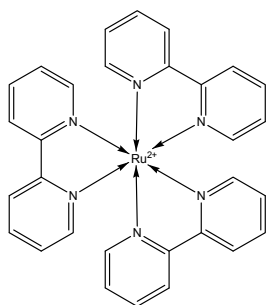
- (1) 陽極：



Ru(III) が $(\text{Et})_3\text{N}^\cdot$ で還元されて Ru(II)^* （励起状態）を生じる。



- (2) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$



3. 酸化還元反応によって起こる発光実験のマニュアル

3-1. 目的

前実験IV-1 とIV-2 で電気エネルギーと光エネルギーは相互に変換する事を学修した。続いて、酸化還元反応によって起こる化学発光現象を観察する。

3-2. 実験操作

- (1) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{ClO}_4$ (bpy: 2,2'-bipyridyl): トリス (ビピリジン) ルテニウム(II)錯体はあらかじめ合成しておいたものを微量 (橙色水溶液) 用いる。
- (2) 10ml サンプルびん
- (3) 脱イオン水 8 ml
- (4) ペルオキソ二硫酸カリウム $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 0.2 g
- (5) 塩酸 0.1 mol dm^{-3} : 2 ml
- (6) マグネシウムリボン : 3 cm

(1)～(5)までを含む溶液を作成し (試薬を加えた時の色の変化に注意), そこへマグネシウムリボンを加えてみる。マグネシウムは水素を発生して溶けてゆくが, その表面近くでオレンジ色の弱い発光が観測される。この発光は弱いので, サンプルびんを引き出しなどの暗所において観察する。

3-3. 考察

- (1) 何故光るのだろうか? 前の実験と比較しながら反応機構を考察しなさい。